

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B01J 23/887, C07C 51/25</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51343</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. Oktober 1999 (14.10.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02085 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. März 1999 (26.03.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 15 281.7      6. April 1998 (06.04.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> MULTI-METAL OXIDE COMPOUNDS <b>(54) Bezeichnung:</b> MULTIMETALLOXIDMASSEN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to multi-metal oxide compounds with a multi-component structure, containing molybdenum, vanadium, copper and antimony, as well as one or more certain other metals. The invention also relates to the use of said compounds for producing acrylic acid from acrolein by gas phase catalytic oxidation.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Molybdän, Vanadium, Kupfer und Antimon sowie eines oder mehrere bestimmter anderer Metalle enthaltende Multimetalloxidmassen mit einer mehrkomponentigen Struktur, sowie deren Verwendung zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

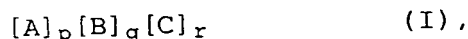
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Multimetalloxidmassen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- A =  $MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ ,  
 B =  $X^7_1Cu_hH_iO_y$ ,  
 15 C =  $X^8_1Sb_jH_kO_z$ ,  
 $X^1$  = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce, vorzugsweise W, Nb und/oder Cr,  
 $X^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn, vorzugsweise Cu, Ni, Co und/oder Fe,  
 20  $X^3$  = Sb und/oder Bi, vorzugsweise Sb,  
 $X^4$  = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H, vorzugsweise Na und/oder K,  
 $X^5$  = Mg, Ca, Sr und/oder Ba, vorzugsweise Ca, Sr und/oder Ba,  
 $X^6$  = Si, Al, Ti und/oder Zr, vorzugsweise Si, Al und/oder Ti,  
 $X^7$  = Mo, W, V, Nb und/oder Ta, vorzugsweise Mo und/oder W,  
 25  $X^8$  = Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba, vorzugsweise Cu und/oder Zn, besonders bevorzugt Cu,  
 a = 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6,  
 b = 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5,  
 c = 0 bis 23, vorzugsweise 0 bis 4,  
 30 d = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 3,  
 e = 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 0,3,  
 f = 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2,  
 g = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20,  
 h = 0,3 bis 2,5, vorzugsweise 0,5 bis 2, besonders bevorzugt 0,75 bis 1,5,  
 35 i = 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1,  
 j = 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,2 bis 20, besonders bevorzugt 0,2 bis 5,  
 k = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20, besonders bevorzugt 0  
 40 bis 12,

x, y, z = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt werden und

45

p,q,r = von Null verschiedene Zahlen, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis  $p/(q+r) = 20:1$  bis  $1:20$ , vorzugsweise  $5:1$  bis  $1:14$  und besonders bevorzugt  $2:1$  bis  $1:8$  und das Verhältnis  $q/r = 20:1$  bis  $1:20$ , vorzugsweise  $2:1$  bis  $1:2$  und besonders bevorzugt  $1:1$  beträgt,

die den Anteil  $[A]_p$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche A der chemischen Zusammensetzung

10                    A                     $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ ,

den Anteil  $[B]_q$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche B der chemischen Zusammensetzung

15                    B                     $X^7_1Cu_hH_iO_y$  und

den Anteil  $[C]_r$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche C der chemischen Zusammensetzung

20                    C                     $X^8_1Sb_jH_kO_z$

enthalten, wobei die Bereiche A, B, C relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiligem A, feinteiligem B und feinteiligem C verteilt sind.

25

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Multimetalloxidmassen (I) für katalytische Gasphasenoxidationen niedermolekularer organischer Verbindungen, insbesondere von Acrolein zu Acrylsäure, sowie Verfahren zur Herstellung von

30 Multimetalloxidmassen (I).

Die DE-A 44 05 514, die DE-A 44 40 891, die DE-A 19 528 646 und die DE-A 19 740 493 betreffen Multimetalloxidmassen, die einen Zweikomponenten-Aufbau  $[A']_p$ ,  $[B']_q$  aufweisen, wobei die dortigen

35 Bruttoelementzusammensetzungen der Komponente A' und der Komponente B' mit den Bruttoelementzusammensetzungen der Komponente A und der Komponente B der Multimetalloxidmassen (I) der vorliegenden Erfindung jeweils übereinstimmen.

40 Nachteilig an den vorgenannten Multimetalloxidmassen des Standes der Technik ist jedoch, daß bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Selektivität der Acrylsäurebildung bei vorgegebenem Umsatz nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag.

45

Die WO 96/27437 betrifft Multimetallloxidmassen, die die Elemente Mo, V, Cu und Sb als wesentliche Bestandteile enthalten und deren Röntgenbeugungsdiagramm bei einem  $2\theta$ -Wert von  $22,2 \pm 0,3^\circ$  die intensitätsstärkste Linie aufweist. Die WO 96/27437 empfiehlt diese  
5 Multimetallloxidmassen als geeignete Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Ferner empfiehlt die WO 96/27437 als Antimonquelle zur Herstellung dieser Multimetallloxidmassen auf  $Sb_2O_3$  zurückzugreifen. Eine Vorabherstellung einer Sb-haltigen Komponente lehrt die WO 96/27437  
10 nicht.

Die EP-B 235 760 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sb, Mo, V und/oder Nb enthaltenden Multimetallloxidmassen, die als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von  
15 Acrolein zu Acrylsäure geeignet sind. Als Antimonquelle zur Herstellung dieser Multimetallloxidmassen empfiehlt die EP-B 235 760 ein vorab hergestelltes Antimonat einzusetzen. Die Vorabherstellung einer Cu-haltigen Komponente lehrt die EP-B 235 760 nicht.

20 Nachteilig an den Multimetallloxidmassen der WO 96/27437 und der EP-B 235 760 ist, daß bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure ihre Aktivität und die Selektivität der Acrylsäurebildung ebenfalls nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, neue Multimetallloxidmassen zur Verfügung zu stellen, die bei einer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Nachteile der Katalysatoren  
30 des Standes der Technik allenfalls noch in einem verringerten Umfang aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Multimetallloxidmassen (I) gefunden.

35 Bevorzugte Multimetallloxidmassen I sind solche, deren Bereiche A eine Zusammensetzung der nachfolgenden allgemeinen Formel II aufweisen

40  $Mo_{12}V_a \cdot X^1_b \cdot X^2_c \cdot X^5_f \cdot X^6_g \cdot O_x$  (II),

mit

$X^1 =$  W und/oder Nb,  
45  $X^2 =$  Cu und/oder Ni,  
 $X^5 =$  Ca und/oder Sr,  
 $X^6 =$  Si und/oder Al,

- $a' = 2$  bis  $6$ ,  
 $b' = 1$  bis  $2$ ,  
 $c' = 1$  bis  $3$ ,  
 $f' = 0$  bis  $0,75$ ,  
 5  $g' = 0$  bis  $10$  und  
 $x' =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird.

- Ferner ist es von Vorteil, wenn die Anteile  $[B]_q$ ,  $[C]_r$  der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) in den letzteren in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche der chemischen Zusammensetzung B, C enthalten sind, deren Größtdurchmesser  $d$  (längste durch den Schwerpunkt des Bereiches gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereiches befindlicher Punkte)  $> 0$  bis  $300 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,01$  bis  $100 \mu\text{m}$  und besonders bevorzugt  $0,05$  bis  $20 \mu\text{m}$  betragen. Selbstverständlich können die Größtdurchmesser aber auch  $0,01$  bis  $150 \mu\text{m}$  oder  $75$  bis  $125 \mu\text{m}$  betragen (die experimentelle Ermittlung der Größtdurchmesser gestattet z.B. eine Mikrostrukturanalyse mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM)).

Der Anteil  $[A]_p$  kann in den erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) amorph und/oder kristallin vorliegen.

- 25 Prinzipiell können auch die Anteile B, C in den erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) amorph und/oder kristallin vorliegen.

- Erfindungsgemäß günstig ist es, wenn die Promotorenphase B aus Kristalliten von Oxometallaten B besteht oder solche Oxometallatkristallite B enthält, die das Röntgenbeugungsmuster und damit den Kristallstrukturtyp wenigstens eines der nachfolgenden Kupfermolybdate aufweisen (der Ausdruck in Klammern gibt die Quelle für den zugehörigen Röntgenbeugungsfingerabdruck wieder) oder wenn die Promotorphase B aus Kristalliten dieser Kupfermolybdate besteht oder solche Kupfermolybdatkristallite enthält:

$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$  [A. Moini et al., Inorg. Chem. 25 (21) (1986) 3782-3785],

- 40  $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  [Karteikarte 39-181 der ICPDS-ICDD Kartei (1991)],  
 $\alpha\text{-CuMoO}_4$  [Karteikarte 22-242 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],  
 45  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$  [Karteikarte 40-865 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  mit  $x = 0$  bis  $0,25$  [Karteikarte 24-56 und 26-547 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  [Karteikarte 35-17 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

5

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  [Karteikarte 36-405 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

10

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  [Karteikarte 24-55 und 34-637 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

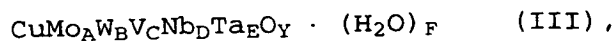
$\text{Cu}_2\text{MoO}_5$  [Karteikarte 22-607 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)].

Erfindungsgemäß vorteilhaft sind Anteile B, die Oxometallate B  
15 enthalten oder aus ihnen bestehen, die das Röntgenbeugungsmuster und damit den Kristallstrukturtyp des nachfolgenden Kupfermolyb-  
dats aufweisen oder die dieses Kupfermolybdat selbst enthalten oder aus ihm bestehen:

20  $\text{CuMoO}_4$ -III mit Wolframit-Struktur gemäß Russian Journal of Inorganic Chemistry 36 (7) (1991) 927 - 928, Tabelle 1.

Unter diesen sind diejenigen mit der nachfolgenden Stöchiometrie  
III

25



mit

30  $1/(A+B+C+D+E)$ : 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevor-  
zugt 1,

F: 0 bis 1,

35

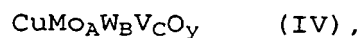
B+C+D+E: 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,7, und

Y

eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit  
der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt  
40 wird,

bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind unter diesen diejenigen der Stöchiome-  
45 trien IV, V oder VI:



mit

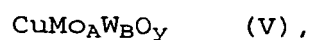
5  $1/(A+B+C):$  0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

B + C: 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,7, und

10

Y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird;

15



mit

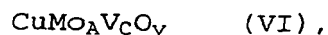
$1/(A+B):$  0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

20

A, B: 0 bis 1 und

Y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird;

25



30 mit

$1/(A+C):$  0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

35

A, C: 0 bis 1 und

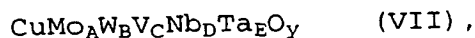
Y: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

40

Die Herstellung solcher Oxometallate B offenbart beispielsweise die EP-A 668 104.

45 Geeignete Promotorphasen B sind auch solche, die Oxometallate B der nachfolgenden Stöchiometrie VII





mit

5  $1/(A+B+C+D+E)$ : 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

10  $(B+C+D+E)/A$ : 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,3, besonders bevorzugt 0,075 bis 0,15 und ganz besonders bevorzugt 0,11 und

15 Y: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

eines Strukturtyps enthalten oder aus ihnen bestehen, der als HT-Kupfermolybdat-Struktur bezeichnet wird und nachfolgend durch sein Röntgenbeugungsmuster (Fingerabdruck), wiedergegeben durch  
20 seine charakteristischsten und intensivsten Beugungslinien in Gestalt von von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabständen  $d$  [Å], definiert wird:

	6,79 ± 0,3
25	3,56 ± 0,3
	3,54 ± 0,3
	3,40 ± 0,3
	3,04 ± 0,3
	2,96 ± 0,3
30	2,67 ± 0,2
	2,66 ± 0,2
	2,56 ± 0,2
	2,36 ± 0,2
	2,35 ± 0,2
35	2,27 ± 0,2
	2,00 ± 0,2
	1,87 ± 0,2
	1,70 ± 0,2
	1,64 ± 0,2
40	1,59 ± 0,2
	1,57 ± 0,2
	1,55 ± 0,2
	1,51 ± 0,2
	1,44 ± 0,2.
45	

Für den Fall, daß die Promotorphase B eine Mischung aus verschiedenen Oxometallaten B enthält oder aus einer solchen besteht, wird eine Mischung aus Oxometallaten mit Wolframit- und HT-Kupfermolybdat-Struktur bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis von Kristalliten mit HT-Kupfermolybdat-Struktur zu Kristalliten mit Wolframit-Struktur kann dabei 0,01 bis 100, 0,1 bis 10, 0,25 bis 4 sowie 0,5 bis 2 betragen.

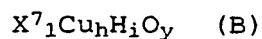
Die Herstellung von Oxometallaten VII bzw. sie enthaltenden Massen offenbart z.B. die DE-A 19 528 646.

Insbesondere sind solche erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen bevorzugt, deren Bereiche C im wesentlichen aus Kristalliten bestehen, die den Trirutil-Strukturtyp des  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Kupferantimonats  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  aufweisen.  $\alpha$ - $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  kristallisiert in einer tetragonalen Trirutil-Struktur (E.-O. Gieré et al., J. Solid State Chem. 131 (1997) 263-274), während  $\beta$ - $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  eine monoklin verzerrte Trirutil-Struktur aufweist (A. Nakua et al., J. Solid State Chem. 91 (1991) 105-112 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 17-284 in der JCPDS-ICDD-Kartei 1989). Darüber hinaus werden Bereiche C bevorzugt, die die Pyrochlore-Struktur des Minerals Partzite, eines Kupfer-Antimon-Oxid-Hydroxyds mit der variablen Zusammensetzung  $\text{Cu}_y\text{Sb}_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{6-7}$  ( $y \leq 2, 0 \leq x \leq 1$ ) aufweisen (B. Mason et al., Mineral. Mag. 30 (1953) 100-112 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 7-303 der JCPDS-ICDD-Kartei 1996).

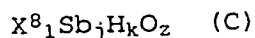
Des weiteren können die Bereiche C aus Kristalliten bestehen, die die Struktur des Kupferantimonats  $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$  (S. Shimada et al., Chem. Lett. 1983, 1875-1876 oder S. Shimada et al., Thermochim. Acta 133 (1988) 73-77 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 45-54 der JCPDS-ICDD-Kartei) und/oder die Struktur von  $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4,5}$  (S. Shimada et al., Thermochim. Acta 56 (1982) 73-82 oder S. Shimada et al., Thermochim. Acta 133 (1988) 73-77 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 36-1106 der JCPDS-ICDD-Kartei) aufweisen.

Selbstverständlich können die Bereiche C auch aus Kristalliten bestehen, die ein Gemenge aus den vorgenannten Strukturen darstellen.

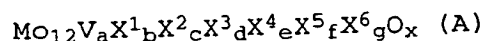
Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) sind in einfacher Weise z.B. dadurch erhältlich, daß man eine Multimetalloxidmasse



als Ausgangsmasse 1 und eine Multimetalloxidmasse



- als Ausgangsmasse 2 entweder voneinander getrennt oder miteinander vergesellschaftet in feinteiliger Form vorbildet und an-
- 5 schließend die Ausgangsmassen 1, 2 mit geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse A



- 10 im gewünschten Mengenverhältnis in innigen Kontakt bringt und ein daraus resultierendes Trockengemisch bei einer Temperatur von 250 bis 500°C calciniert, wobei die Calcination unter Inertgas (z.B. N<sub>2</sub>), einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff (z.B. Luft), reduzierend wirkenden Gasen wie Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan),
- 15 Aldehyden (z.B. Acrolein) oder Ammoniak, aber auch unter einem Gemisch aus O<sub>2</sub> und reduzierend wirkenden Gasen (z.B. allen vorgenannten) erfolgen kann, wie es beispielsweise in der DE-A 43 35 973 beschrieben wird. Bei einer Calcination unter reduzierenden Bedingungen ist zu beachten, daß die metallischen
- 20 Konstituenten nicht bis zum Element reduziert werden.

- Die Calcinationsdauer erstreckt sich in der Regel über einen Zeitraum von einigen Minuten bis einigen Stunden und nimmt üblicherweise mit zunehmender Calcinationstemperatur ab. Wesentlich
- 25 für die Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse A ist dabei, wie allgemein bekannt, nur, daß es sich entweder bereits um Oxide handelt oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen als Ausgangs-
- 30 verbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht.

- Geeignete Ausgangsverbindungen des Mo, V, W und Nb sind auch deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und
- 35 Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammoniumverbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolframat).

- Die feinteiligen Ausgangsmassen 1, 2 bestehen erfindungsgemäß mit
- 40 Vorteil aus Partikeln, deren Größtdurchmesser d (längste durch den Schwerpunkt der Partikel gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche der Partikel befindlicher Punkte) > 0 bis 300 µm, vorzugsweise 0,01 bis 100 µm und besonders bevorzugt 0,05 bis 20 µm beträgt. Selbstverständlich können die Partikeldurch-
- 45 messer d aber auch 0,01 bis 150 µm oder 75 bis 125 µm betragen.

Es ist möglich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Ausgangsmassen 1, 2 eine spezifische Oberfläche  $O$  (bestimmt nach DIN 66131 durch Gasadsorption ( $N_2$ ) gemäß Brunauer-Emmet-Teller (BET)) aufweisen, die  $\leq 80 \text{ m}^2/\text{g}$ , häufig  $\leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$  oder  $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$  und teilweise  $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. In der Regel wird  $O > 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  betragen.

Prinzipiell können die Ausgangsmassen 1, 2 erfindungsgemäß sowohl amorph und/oder kristallin vorliegend eingesetzt werden.

10

Günstig ist es, wenn die Ausgangsmassen 1, 2 aus Kristalliten von Oxometallaten B (z.B. solchen der allgemeinen Formeln III bis VII) und Kristalliten von Oxometallaten C, wie sie vorstehend beschrieben wurden, bestehen. Wie bereits angeführt, sind solche Oxometallate B z.B. nach den Verfahrensweisen der EP-A 668 104 bzw. der DE-A 19 528 646 erhältlich. Aber auch die Herstellverfahren der DE-A 44 05 514 und der DE-A 44 40 891 sind anwendbar.

- 20 Prinzipiell können Oxometallate B enthaltende bzw. aus Oxometallaten B bestehende Multimetalloxidmassen B in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, vorzugsweise 250 bis 900°C bzw. 700 bis 850°C mehrere Stunden unter Inertgas oder bevorzugt an der Luft calciniert, wobei die Calcinationsdauer einige Minuten bis einige Stunden betragen kann. Dabei kann die Calcinationsatmosphäre zusätzlich Wasser Dampf enthalten. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse B kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Amminkomplexsalze, Ammoniumsalze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4CHO_2$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NH_4CH_3CO_2$  oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden).

- Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen B kann in trockener Form oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der

Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Trockenverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Anschließend wird die getrocknete Masse wie oben bereits beschrieben calciniert.

Eine bevorzugte Herstellweise von Oxometallaten B ( $X^7_1Cu_nH_iO_y$  mit  $X = Mo$  u./o.  $W$ ) besteht darin, eine wäßrige Lösung von Ammoniumheptamolybdat und Ammoniumparawolframat mit einer wäßrigen ammoniakalischen Lösung von Kupfercarbonat (z.B. der Zusammensetzung  $Cu(OH)_2CO_3$ ) zu versetzen, die resultierende Mischung zu trocknen, z. B. sprühtrocknen, und das erhaltene Trockengemisch, gegebenenfalls nach einer anschließenden Verknetung und Verstrangung sowie Trocknung, wie beschrieben zu calcinieren.

In einer anderen Herstellvariante der Multimetalloxidmassen B erfolgt die thermische Behandlung des Gemisches der verwendeten Ausgangsverbindungen in einem Überdruckgefäß (Autoklav) in Gegenwart von überatmosphärischen Druck aufweisendem Wasserdampf bei Temperaturen im Bereich von > 100 bis 600°C. Der Druckbereich erstreckt sich in typischer Weise auf bis zu 500 atm, vorzugsweise auf bis zu 250 atm. Mit besonderem Vorteil erfolgt diese hydrothermale Behandlung im Temperaturbereich von > 100 bis 374,15°C (kritische Temperatur des Wassers), in dem Wasserdampf und flüssiges Wasser unter den sich einstellenden Drucken koexistieren.

Die wie ebenda beschriebenen erhältlichen Multimetalloxidmassen B, die Oxometallate B eines einzelnen Strukturtyps oder eine Mischung von Oxometallaten B verschiedener Strukturtypen enthalten können, oder ausschließlich aus Oxometallaten B eines einzelnen Strukturtyps oder aus einer Mischung von Oxometallaten verschiedener Strukturtypen bestehen, können nun, gegebenenfalls nach Mahlung und/oder Klassierung auf gewünschte Größen, als erfindungsgemäß benötigte Ausgangsmasse 1 eingesetzt werden.

Die Multimetalloxidmassen C können prinzipiell in derselben Weise hergestellt werden wie die Multimetalloxidmassen B. Die Calcination des innigen Trockengemisches erfolgt im Fall der Multimetalloxidmasse C zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 250 bis 1200°C, vorzugsweise von 250 bis 850°C. Die Calcination kann unter

Inertgas, aber auch unter einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff wie z.B. Luft oder auch unter reinem Sauerstoff erfolgen. Eine Calcination unter einer reduzierenden Atmosphäre ist ebenfalls möglich. In der Regel nimmt die erforderliche Calcinations-  
5 dauer auch hier mit zunehmender Calciniertemperatur ab.

- Erfindungsgemäß bevorzugt werden Multimetalloxidmassen C verwendet, die dadurch erhältlich sind, daß man von Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse C, die wenigstens  
10 einen Teil, vorzugsweise die Gesamtmenge, des Antimons in der Oxidationsstufe +5 enthalten, ein Trockengemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis 1200°C, vorzugsweise von 200 bis 850°C und besonders bevorzugt von 300 bis 850°C calciniert. Derartige Multimetalloxidmassen C sind z.B. nach den in der  
15 DE-A 24 07 677 ausführlich beschriebenen Herstellweisen erhältlich. Unter diesen ist diejenige Verfahrensweise bevorzugt, bei der man Antimontrioxid oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in wäßrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid in einer Menge, die unterhalb der stöchiometrischen liegt oder ihr gleich ist oder diese übersteigt, bei  
20 Temperaturen zwischen 40 und 100°C zu Antimon(V)oxidhydroxid oxidiert, bereits vor dieser Oxidation, während dieser Oxidation und/oder nach dieser Oxidation wäßrige Lösungen und/oder Suspensionen von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse C zusetzt, anschließend  
25 das resultierende wäßrige Gemisch trocknet (vorzugsweise sprühtrocknet, Eingangstemperatur: 250 bis 600°C, Ausgangstemperatur: 80 bis 130°C) und danach das innige Trockengemisch wie beschrieben calciniert.
- 30 Bei dem wie eben beschriebenen Verfahren kann man z.B. wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen mit einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt von 5 bis 33 Gew.-% verwenden. Eine nachträgliche Zugabe von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats C ist vor allem dann zu empfehlen, wenn diese das  
35 Wasserstoffperoxid katalytisch zu zersetzen vermögen. Selbstverständlich könnte man aber auch das Antimon(V)oxidhydroxid aus dem wäßrigen Medium isolieren und z.B. mit geeigneten feinteiligen Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats C sowie gegebenenfalls weiteren Sb-Ausgangsverbin-  
40 dungen innig vermischen und anschließend dieses innige Gemisch wie beschrieben calcinieren.

Wesentlich ist, daß es sich bei den Elementquellen der Oxometallate C entweder bereits um Oxide handelt, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, gegebenenfalls in Anwesenheit von  
45 Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate,

Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden).

- Generell kann auch zur Herstellung von Oxometallaten C das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Nach Abschluß des Mischvorgangs wird die fluide Masse getrocknet und nach Trocknung calciniert. Vorzugsweise erfolgt auch hier die Trocknung durch Sprühtrocknung. Nach erfolgter Calcinierung können die Oxometallate C nochmals zerkleinert (z.B. durch Naß- oder Trockenmahlen, z.B. in der Kugelmühle oder durch Strahlmahlen) und aus dem dabei erhältlichen, in der Regel aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestehenden, Pulver die Kornklasse mit einem im für das erfindungsgemäße Multimetallloxid (I) gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abgetrennt werden. Eine bevorzugte Herstellweise von Oxometallaten C der allgemeinen Formel  $(\text{Cu}, \text{Zn})_1\text{Sb}_n\text{H}_i\text{O}_y$  besteht darin, Antimontrioxid und/oder  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  in wäßrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid zunächst in eine, vorzugsweise feinteilige, Sb(V)-Verbindung, z.B. Sb(V)-Oxidhydroxidhydrat, überzuführen, die dabei resultierende wäßrige Suspension mit einer ammoniakalischen wäßrigen Lösung von Zn- und/oder Cu-Carbonat (das z.B. die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  aufweisen kann) zu versetzen, die resultierende wäßrige Mischung zu trocknen, z.B. wie beschrieben sprühtrocknen, und das erhaltene Pulver, gegebenenfalls nach anschließendem Verkneten mit Wasser und darauffolgendem Versträngen und Trocknen, wie beschrieben zu calcinieren. Unter günstigen Umständen können die Oxometallate B und die Oxometallate C in miteinander vergesellschafteter Form hergestellt werden. In diesen Fällen wird ein Gemisch aus Kristalliten der Oxometallate B und aus Kristalliten der Oxometallate C erhalten, das unmittelbar als Ausgangsmasse 1 + 2 eingesetzt werden kann.

- Das innige Inkontaktbringen der Bestandteile der Ausgangsmassen 1, 2 mit den Quellen der Multimetallloxidmasse A (Ausgangsmasse 3) kann sowohl trocken als auch naß erfolgen. Im letzteren Fall muß lediglich darauf geachtet werden, daß die vorgebildeten Kristallite B und Kristallite C nicht in Lösung gehen. In wäßrigem Me-

dium ist letzteres bei pH-Werten, die nicht zu stark von 7 abweichen und bei nicht zu hohen Temperaturen, üblicherweise gewährleistet. Erfolgt das innige Inkontaktbringen naß, wird anschließend normalerweise zu einer Trockenmasse getrocknet (vorzugsweise durch Sprühtrocknen). Eine solche Trockenmasse fällt im Rahmen eines trockenen Mischens automatisch an. Natürlich kann das innige Inkontaktbringen der Bestandteile der Ausgangsmassen 1, 2 mit den Quellen der Multimetalloxidmasse A (Ausgangsmasse 3) auch so erfolgen, daß zunächst die Oxometallate B und dann die Oxometallate C, oder umgekehrt, in Kontakt gebracht werden. Selbstverständlich können die Multimetalloxidmassen B und C aber auch bereits als vorgemischte Ausgangsmasse 1 + 2 in innigen Kontakt mit den Bestandteilen der Ausgangsmasse 3 gebracht werden.

15 Als mögliche Mischungsvarianten kommen z.B. in Betracht:

- a) eine trockene, feinteilige, vorgebildete Ausgangsmasse 1 + 2 mit trockenen, feinteiligen Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetalloxids A im gewünschten Mengenverhältnis in einem Mischer, Knetter oder in einer Mühle mischen;
- b) ein feinteiliges Multimetalloxid A vorbilden durch inniges Mischen geeigneter Ausgangsverbindungen seiner elementaren Konstituenten (trocken oder naß) und anschließendes Calcिनieren der daraus resultierenden innigen Trockenmischung bei Temperaturen von 250 bis 500°C; das vorgebildete Multimetalloxid A feinteilig gestalten und mit den feinteiligen Ausgangsmassen 1, 2 im gewünschten Mengenverhältnis wie in a) mischen; bei dieser Mischungsvariante ist ein abschließendes Calcिनieren der resultierenden Mischung nicht essentiell;
- c) in eine wäßrige Lösung und/oder Suspension von Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetalloxids A die erforderlichen Mengen vorgebildeter Ausgangsmassen 1, 2 einrühren und anschließend sprühtrocknen; selbstverständlich kann anstelle der Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetalloxids A auch ein bereits gemäß b) vorgebildetes Multimetalloxid A selbst eingesetzt werden. Ferner können in das wäßrige Gemisch zusätzlich zu den Ausgangsmassen 1, 2 und der Ausgangsmasse 3 Verbindungen wie  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oder  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ , die spätestens beim späteren Calcिनieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, zusätzlich eingearbeitet werden.



Zur Herstellung einer als Ausgangsmasse 3 geforderten wäßrigen Lösung bedarf es ausgehend von den oben genannten Quellen der elementaren Konstituenten in der Regel der Anwendung erhöhter Temperaturen. In der Regel werden Temperaturen  $\geq 60^\circ\text{C}$ , meist  $\geq 70^\circ\text{C}$ , im Normalfall jedoch  $\leq 100^\circ\text{C}$  angewendet. Letzteres und das Nachfolgende gilt insbesondere dann, wenn als Mo-Elementquelle das Ammoniumheptamolybdattetrahydrat  $[\text{AHM} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$  und/oder als Vanadinquelle Ammoniummetavanadat  $[\text{AMV} = \text{NH}_4\text{VO}_3]$  verwendet wird. Als besonderes schwierig gestalten sich die Verhältnisse dann, wenn das Element W Bestandteil der wäßrigen Ausgangsmasse 3 ist und Ammoniumparawolframheptahydrat  $[\text{APW} = (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$  neben wenigstens einer der beiden vorgenannten Elementquellen als Ausgangsverbindung der relevanten wäßrigen Lösung eingesetzt wird.

15

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bei erhöhten Temperaturen als Ausgangsmasse 3 hergestellte wäßrige Lösungen beim und nach dem anschließenden Abkühlen unter die Lösetemperatur, selbst bei Gehalten des Elementes Mo von  $\geq 10$  Gew.-% und Abkühltemperaturen von bis zu  $20^\circ\text{C}$  oder darunter (meist nicht  $< 0^\circ\text{C}$ ), bezogen auf die wäßrige Lösung, im Normalfall stabil sind. D.h., beim oder nach dem Abkühlen der wäßrigen Lösung fällt kein Feststoff aus. Vorgenannte Aussage gilt in der Regel auch noch bei entsprechend bezogenen Mo-Gehalten von bis zu 20 Gew.-%.

25

Üblicherweise beträgt der Mo-Gehalt von solchen auf Temperaturen von bis zu  $20^\circ\text{C}$  oder darunter (meist nicht unter  $0^\circ\text{C}$ ) abgekühlten, als Ausgangsmasse 3 geeigneten, wäßrigen Lösungen, auf die Lösung bezogen, nicht mehr als 35 Gew.-%.

30

Vorstehender Befund wird darauf zurückgeführt, daß beim Lösen bei erhöhter Temperatur offensichtlich Verbindungen der relevanten Elemente entstehen, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß auch der aus einer solchen wäßrigen Lösung durch Trocknung erhältliche Rückstand (z.B. Sprühtrocknung) eine in entsprechender Weise erhöhte (auch bei den entsprechenden tiefen Temperaturen) Löslichkeit in Wasser aufweist.

40 Zweckmäßigerweise wird daher wie folgt vorgegangen. Bei einer Temperatur  $T_L \geq 60^\circ\text{C}$  (z.B. bei bis zu  $65^\circ\text{C}$ , oder bei bis zu  $75^\circ\text{C}$ , oder bei bis zu  $85^\circ\text{C}$ , oder bei bis zu  $95^\circ\text{C}$  oder bei  $\leq 100^\circ\text{C}$ ) wird eine als Ausgangsmasse 3 geeignete wäßrige Lösung erzeugt. In diese wäßrige Lösung werden dann nach Abkühlung auf eine Temperatur  $T_E < T_L$  die feinteiligen festen Ausgangsmassen 1, 2 eingearbeitet. Häufig wird  $T_L > 70^\circ\text{C}$  und  $T_E \leq 70^\circ\text{C}$  betragen. Bei Inkauf-

nahme von etwas geringeren Lösegeschwindigkeiten und geringeren Feststoffgehalten ist aber auch  $T_L \leq 60^\circ\text{C}$  möglich.

Die Einarbeitung der vorpräparierten festen Ausgangsmassen 1, 2 in die wäßrige Ausgangsmasse 3 erfolgt üblicherweise durch Zugabe der Ausgangsmassen 1, 2 in die, wie bereits ausgeführt, abgekühlte wäßrige Ausgangsmasse 3 und anschließendes mechanisches Vermischen, z.B. unter Verwendung von Rühr- oder Dispergierhilfsmitteln, über einen Zeitraum von wenigen Minuten bzw. Stunden bis mehreren Tagen, bevorzugt in einem Zeitraum von mehreren Stunden. Wie bereits ausgeführt, ist es erfindungsgemäß besonders günstig, wenn die Einarbeitung der festen Ausgangsmassen 1, 2 in die wäßrige Ausgangsmasse 3 bei Temperaturen  $\leq 70^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei Temperaturen  $\leq 60^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt bei Temperaturen  $\leq 40^\circ\text{C}$  erfolgt. In der Regel wird die Einarbeitungstemperatur  $\geq 0^\circ\text{C}$  betragen.

Weiterhin ist es günstig, wenn die Einarbeitung der festen Ausgangsmassen 1, 2 in eine wäßrige Ausgangsmasse 3 hinein erfolgt, deren pH-Wert bei  $25^\circ\text{C}$  4 bis 7, bevorzugt 5 bis 6,5 beträgt. Letzteres kann z.B. dadurch erreicht werden, daß man der wäßrigen Ausgangsmasse 3 ein oder mehrere pH-Puffersysteme zusetzt. Als solche eignet sich beispielsweise ein Zusatz von Ammoniak und Essigsäure und/oder Ameisensäure oder ein Zusatz von Ammoniumacetat und/oder Ammoniumformiat. Selbstverständlich kann bezüglich des vorgenannten Verwendungszwecks auch Ammoniumcarbonat mit verwendet werden.

Die Trocknung der bei Einarbeitung der Ausgangsmassen 1, 2 in die wäßrige Ausgangsmasse 3 erhaltenen wäßrigen Mischung erfolgt üblicherweise durch Sprühtrocknung. Dabei werden zweckmäßigerweise Austrittstemperaturen von  $100$  bis  $150^\circ\text{C}$  eingestellt. Es kann sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom sprühgetrocknet werden.

Natürlich können auch alle zwischen a), b) und/oder c) liegenden Mischungsvarianten angewendet werden. Das resultierende innige Trockengemisch kann anschließend wie beschrieben calciniert und danach zur gewünschten Katalysatorgeometrie geformt werden oder umgekehrt. Prinzipiell kann das calcinierte (oder bei Anwendung von Mischungsvariante b) gegebenenfalls uncalcinierte) Trockengemisch aber auch als Pulverkatalysator eingesetzt werden.

Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß beim Calcinieren des die Ausgangsmassen 1, 2 und die Ausgangsmasse 3 umfassenden Trockengemisches der Strukturtyp der in den Ausgangsmassen 1, 2 enthaltenen Kristallite im wesentlichen erhalten bleibt, oder sich al-

lenfalls in andere Strukturtypen umwandelt. Ein Verschmelzen (Ineinanderlösen) der Bestandteile der Ausgangsmassen 1, 2 untereinander oder mit jenen der Ausgangsmasse 3 findet jedoch im wesentlichen nicht statt.

5

Dies eröffnet, wie bereits oben angedeutet, die Möglichkeit, nach Mahlen der vorgebildeten Ausgangsmassen 1, 2 die Kornklasse mit einem im für die Multimetalloxidmasse (I) gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser (in der Regel > 0

10 bis 300 µm, vorzugsweise 0,01 bis 100 µm und besonders bevorzugt 0,05 bis 20 µm) durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abzutrennen und so zur Herstellung der gewünschten Multimetalloxidmasse maßgeschneidert einzusetzen.

15

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure erfolgt die Formgebung zur gewünschten Katalysatorgeometrie vorzugsweise durch Aufbringen auf vorge-

20 formte inerte Katalysatorträger, wobei das Aufbringen vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Dabei können die üblichen Trägermaterialien wie poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilicat  
25 verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Unter diesen sind wiederum Kugeln besonders vorteilhaft. Von besonderem Vorteil ist die Verwendung  
30 von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Die Schichtdicke der Aktivmasse wird zweckmäßigerweise als im Bereich 50 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt. Es sei an dieser Stelle darauf hin-  
35 gewiesen, daß bei der Herstellung solcher Schalenkatalysatoren zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse in der Regel befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet wird.

40 Die Beschichtung der Trägerkörper wird zur Herstellung der Schalenkatalysatoren in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z.B. aus der DE-A 29 096 71 oder aus der EP-A 293 859 vorbekannt ist. In der Regel wird die relevante Masse vor der Trägerbeschichtung calciniert.

45

In geeigneter Weise kann das Beschichtungs- und Calcinierungsverfahren gemäß der EP-A 293 859 in an sich bekannter Weise so angewendet werden, daß die resultierenden Multimetalloxidaktivmassen (I) eine spezifische Oberfläche von 0,50 bis 150 m<sup>2</sup>/g, ein spezifisches Porenvolumen von 0,10 bis 0,90 cm<sup>3</sup>/g und eine solche Porendurchmesser-Verteilung aufweisen, daß auf die Durchmesserbereiche 0,1 bis < 1 µm, 1,0 bis < 10 µm und 10 µm bis 100 µm jeweils wenigstens 10 % des Porengesamtvolumens entfallen. Auch können die in der EP-A 293 859 als bevorzugt genannten Porendurchmesser-Verteilungen eingestellt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) auch als Vollkatalysatoren betrieben werden. Diesbezüglich wird das die Ausgangsmassen 1, 2 und 3 umfassende innige Trockengemisch vorzugsweise unmittelbar zur gewünschten Katalysatorgeometrie verdichtet (z.B. mittels Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen), wobei gegebenenfalls an sich übliche Hilfsmittel, z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können, und calciniert. Generell kann auch hier vor der Formgebung calciniert werden. Bevorzugte Vollkatalysatorgeometrie sind Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm bzw. 3 bis 8 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) eignen sich insbesondere als Katalysatoren mit erhöhter Aktivität und Selektivität (bei vorgegebenem Umsatz) für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch die katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Üblicherweise wird die gasphasenkatalytische Oxidation des Acroleins in Rohrbündelreaktoren als heterogene Festbettoxidation ausgeführt. Als Oxidationsmittel wird in an sich bekannter Weise Sauerstoff, zweckmäßigerweise mit inerten Gasen verdünnt (z.B. in Form von Luft), eingesetzt. Geeignete Verdünnungsgase sind z.B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoff, rückgeführte Reaktionsabgase und/oder Wasserdampf. In der Regel wird bei der Acroleinoxidation ein Acrolein:Sauerstoff:Wasserdampf:Inertgas-Volumenverhältnis von 1:(1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 18) eingestellt. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 1 bis 3 bar und die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 3500 Nl/l/h. Typische Vielrohr-Festbettreaktoren sind z.B. in den Schriften DE-A 28 30 765, DE-A 22 01 528 oder US-A 3 147 084 beschrieben. Die Reaktionstemperatur wird üblicherweise so gewählt, daß der

Acroleinumsatz bei einfachem Durchgang oberhalb von 90 %, vorzugsweise oberhalb von 98 %, liegt. Im Normalfall sind diesbezüglich Reaktionstemperaturen von 230 bis 330°C erforderlich.

- 5 Neben der gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure vermögen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte aber auch die gasphasenkatalytische Oxidation anderer organischer Verbindungen wie insbesondere anderer, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisender, Alkane, Alkanole, Alkanale, Alkene und Alk-
- 10 nole (z.B. Propylen, Methacrolein, tert.-Butanol, Methylether des tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan oder iso-Butyraldehyd) zu olefinisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren, sowie den entsprechenden Nitrilen (Ammoxidation, vor allem von Propen zu Acrylnitril und von iso-Buten bzw. tert.-Butanol zu Methacryl-
- 15 nitril) zu katalysieren. Beispielhaft genannt sei die Herstellung von Acrolein, Methacrolein und Methacrylsäure. Sie eignen sich aber auch zur oxidativen Dehydrierung olefinischer Verbindungen.

Umsatz, Selektivität und Verweilzeit sind in dieser Schrift, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz U an Acrolein (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100;$$

25

$$\text{Selektivität S der Acrylsäurebildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl Acrolein insgesamt umgesetzt}} \times 100;$$

30

$$\text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Synthesegasmenge (Nl/h)}} \times 3600.$$

35

40

45

## Beispiele

- a) Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen M und Multimetalloxidmassen MV zum Vergleich und aus diesen Multimetalloxidmassen hergestellte Schalenkatalysatoren

## Beispiel 1

Herstellung der Ausgangsmasse 1:

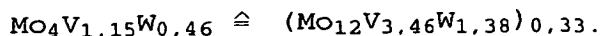
- 10 In 5000 g Wasser wurden unter Rühren bei 95°C nacheinander 219,9 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ) und 325,6 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst (Lösung a). Zu 3000 g Wasser wurden bei 25°C 445,0 g 25 gew.-%ige
- 15 wäßrige Ammoniaklösung gegeben und anschließend 497,2 g Kupferacetathydrat (40,0 Gew.-%  $\text{CuO}$ ) darin gelöst, wobei eine tiefblaue Lösung entstand (Lösung b). Anschließend wurde die Lösung b in die 95°C aufweisende Lösung a eingerührt, wobei die Temperatur der Gesamtmischung nicht unter 80°C sank. Die resultierende wäßrige
- 20 Suspension c wurde 1 h lang bei 80°C nachgerührt und danach sprühtrocknet (Eingangstemperatur: 330°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Das anfallende hellgrüne Sprühpulver wurde in einem Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart, mit Wasser verknetet (200 g Wasser auf 1 kg Sprühpulver) und auf einer
- 25 Strangpresse der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart, mit 50 bar zu 6 mm dicken Strängen (ca. 1 cm lang) verformt. Diese Stränge wurden 16 h lang bei 110°C in Luft getrocknet. Anschließend erfolgte die Calcination der Stränge unter Luft. Dazu wurde das Calciniertgut (150 g) in einen luftdurchströmten (50  $\text{Nl/h}$  Luft)
- 30 200°C heißen Muffelofen (Innenvolumen: 3,0 l) gegeben, innerhalb von 1 h auf 300°C aufgeheizt, für 30 min bei dieser Temperatur belassen, innerhalb von 2 h auf 750°C aufgeheizt und für 1 h bei dieser Temperatur belassen. Das resultierende Produkt wies eine rotbraune Farbe und nach Mahlen in einer Zentrifugalmühle der
- 35 Fa. Retsch, DE, eine spezifische BET-Oberfläche nach DIN 66131 von  $0,6 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  sowie die Zusammensetzung  $\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_y$  auf. Unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung (Siemens-Diffraktometer D-5000, 40 kV, 30 mA, mit automatischer Divergenz-Streustrahl- und Zählrohrblende sowie Peltier-Detektor) zeigte das erhaltene
- 40 kristalline Pulver der Zusammensetzung  $\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_y$  ( $y \leq 4$ ) ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit einer Superposition des Wolframit-Fingerabdrucks und des HT-Kupfermolybdat-Fingerabdrucks, d.h., es besaß einen zweiphasigen Aufbau. Gemäß den Linienintensitäten lagen die beiden Strukturtypen etwa im molaren Häufig-
- 45 keitsverhältnis 90 (Wolframit-Struktur):10 (HT-Kupfermolybdat-Struktur) vor.

## Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Unter Rühren wurden 946,0 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur (25°C) wurden 822,4 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugegeben. Dann wurde die wäßrige Suspension unter weiterem Rühren innerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von 595,6 g Kupferacetathydrat (32,0 Gew.-% Cu) in 4000 g Wasser zugegeben, wobei sich die Temperatur der Suspension auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden dann 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 h lang bei 80°C nachgerührt und auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Schließlich wurde die wäßrige Suspension sprühgetrocknet (Eingangstempertaur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Ein Teil des resultierenden Sprühpulvers (150 g) wurde in einem Drehrohrofen (1,5 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 50  $\text{Nl/h}$  Luft stufenweise innerhalb von 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf 200°C und dann innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde das Pulver innerhalb von 2 h auf 800°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 2 h lang gehalten. Das resultierende Pulver wies eine spezifische BET-Oberfläche von 0,6  $\text{m}^2/\text{g}$  und die Zusammensetzung  $\text{CuSb}_{2,15}\text{O}_z$  ( $z \leq 0,6375$ ) auf. Das Pulver-Röntgen-diagramm des erhaltenen Pulvers zeigte im wesentlichen die Beugungsreflexe von  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  (Vergleichsspektrum 17-0284 der JCPDS-ICDD-Kartei).

## 30 Herstellung der Ausgangsmasse 3:

In 5170 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 703,6 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 135,72 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 120,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



40

## Herstellung der Multimetalloxidmasse M1 und des Schalenkatalysators SM1:

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene wäßrige Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und dann nacheinander 116,9 g 100 gew.-%ige Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 82,3 g

in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,31 (Ausgangsmasse 1) zu 0,33 (Ausgangsmasse 3) betrug. Anschließend wurden von der

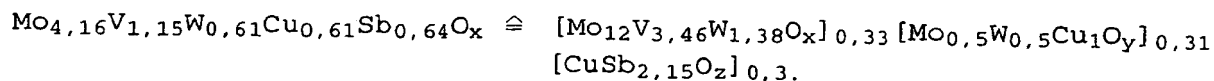
5 Ausgangsmasse 2 129,7 g in die die Ausgangsmassen 1 und 3 enthaltende wäßrige Suspension gegeben, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,30 (Ausgangsmasse 2) zu 0,33 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend

10 das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut

15 wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umluftofen getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem luftdurchströmten (10 Nl/h) zylindrischen Drehrohr (Innendurchmesser 12,5 cm, beheizte Länge 51 cm) calciniert. In die beheizte Zone des Drehrohres wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde

20 die Knetmasse zunächst in 30 min auf 210°C aufgeheizt, dann wurde die Temperatur innerhalb von 2,5 h auf 310°C erhöht und danach innerhalb von 2,5 h auf 395°C aufgeheizt und diese Temperatur während 3 h gehalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetalloxidmasse M1 wies folgende Bruttostöchiometrie auf:

25



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse M1

30 enthielt die Superposition von HT-Kupfermolybdat-Strukturtyp, Wolframit-Strukturtyp und  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ -Strukturtyp. Nach dem Mahlen der calcinierten Masse M1 wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivmasse je 400 g

35 Steatitkugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346) beschichtet. Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM1 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

40

45



## Beispiel 2

Herstellung der Ausgangsmasse 1: Wie in Beispiel 1.

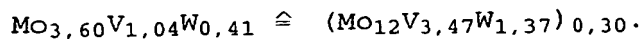
## 5 Herstellung der Ausgangsmasse 2:

- Unter Rühren wurden 946,0 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4 l Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur (25°C) wurden 822,4 g ein 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugege-
- 10 ben. Dann wurde die Suspension unter weiterem Rühren innerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von 595,6 g
- 15  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einem Cu-Gehalt von 32,0 Gew.-% in 4 l Wasser zugegeben, wobei sich die Temperatur des wäßrigen Gesamtgemischs auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden anschließend 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 h lang bei 80°C nachgerührt und dann auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Schließlich wurde
- 20 die wäßrige Suspension sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Das resultierende Sprühpulver wurde in einem Drehrohrofen (1,5 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 50 Nl/h Luft stufenweise zunächst innerhalb 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf 200°C und schließlich innerhalb von 2 h auf
- 25 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde das erhaltene Pulver innerhalb von 1,5 h auf 400°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 h lang getempert. Das erhaltene Pulver wies eine spezifische BET-Oberfläche von 48,5  $\text{m}^2/\text{g}$  und die Zusammensetzung  $\text{CuSb}_{2,15}\text{O}_z$  auf. Das Pulver-Rönt-
- 30 gendiagramm des erhaltenen Pulvers zeigte die Beugungsreflexe des Minerals Partzite und entsprach damit dem Vergleichsspektrum 7-0303 der JCPDS-ICDD-Kartei.

Herstellung der Ausgangsmasse 3:

35

- In 4660 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 633,8 g Ammoniumheptamolibdatetetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 122,25 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 107,0 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangs-
- 40 masse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



Herstellung der Multimetalloxidmasse M2 und des Schalenkatalysators SM2:

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und nacheinander 105,3 g 100 gew.-%ige Essigsäure und 119,2 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden dann 74,1 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vor-

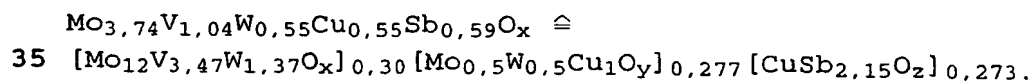
10 genannten stöchiometrischen Einheiten 0,277 (Ausgangsmasse 1) zu 0,30 (Ausgangsmasse 3) betrug. Anschließend wurden von der Ausgangsmasse 2 116,86 g in die wäßrige Suspension, die die Ausgangsmassen 1 und 3 enthielt, gegeben, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,273

15 (Ausgangsmasse 2) zu 0,30 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure

20 (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umluftofen getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde anschließend in einem Luft/Stickstoffgemisch (40 Nl/h Luft und 500 Nl/h Stickstoff) im Drehrohr (Innendurchmesser 2,5 cm, beheizte Länge 51 cm) calciniert. In die be-

25 heizte Länge des Drehrohres wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst innerhalb von 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde dann während 4 h gehalten, anschließend wurde innerhalb von

30 10 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur 1 h aufrechterhalten. Die resultierende Multimetalloxidmasse M2 wies folgende Bruttostöchiometrie auf:



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Aktivmasse enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyp, des Wolframit-Strukturtyp und des  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ -Strukturtyp. Nach dem Mahlen der

40 calcinierten Aktivmasse wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatitkugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde

45 der erhaltene Schalenkatalysator SM2 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

## Beispiel 3

Vergesellschaftete Herstellung von Ausgangsmasse 1 und Ausgangsmasse 2

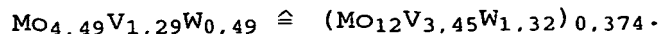
5

Unter Rühren wurden 366,2 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Sb-Gehalt: 83,0 Gew.-%) in 4000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur (25°C) wurden 421,6 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugegeben. Dann wurde die Suspension unter weiterem Rühren innerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von 496,3 g  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (32,3 Gew.-% Cu) in 4000 g Wasser zugegeben, wobei sich die Temperatur des wäßrigen Gesamtgemisches auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden anschließend 340,0 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 h lang bei 80°C nachgerührt. Dann wurden 110,3 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (81,5 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ) und 161,8 g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (89,5 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) zugegeben. Die resultierende wäßrige Suspension wurde weitere 20 h bei 80°C gerührt und anschließend sprühtrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Ein Teil des erhaltenen Sprühpulvers (ca. 200 g) wurde in einem Drehrohrofen (1 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 20 Nl/h Luft stufenweise zunächst innerhalb von 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf 200°C und dann innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 2 h auf 850°C aufgeheizt und diese Temperatur 2 h lang gehalten. Das resultierende Pulver wies eine spezifische BET-Oberfläche von 0,6 m<sup>2</sup>/g und die Zusammensetzung  $\text{CuMo}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{Sb}_1\text{O}_x$  ( $x \leq 5$ ) auf. Das Pulver-Röntgendiagramm des erhaltenen Pulvers zeigte die Beugungsreflexe von  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  (Vergleichsspektrum 17-0284 der JCPDS-ICDD-Kartei) und die Beugungsreflexe von  $\text{CuWO}_4$  (Vergleichsspektrum 21-0307 der JCPDS-ICDD-Kartei).

35

Herstellung der Ausgangsmasse 3:

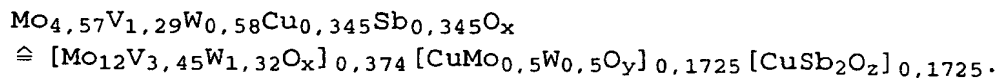
In 5800 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 790,4 g Ammoniumheptamolibdattetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 152,3 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 128,4 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



45

Herstellung der Multimetalloxidmasse M3 und des Schalenkatalysators SM3:

- Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und 150,0 g Ammoniumacetat zugegeben. Von der Ausgangsmasse (1 + 2) wurden 115,8 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende, wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,345 (Ausgangsmasse (1+2)) zu 0,374 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem von einem Luft/Stickstoffgemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten Drehrohr (6,3 l Innenvolumen) calciniert. In das Drehrohr wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst in 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde während 4 h gehalten, anschließend innerhalb von 20 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h gehalten. Das resultierende katalytisch aktive Material wies folgende Brutto-



- Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyps, des Cu-Antimonats und des Wolframit-Strukturtyps. Nach dem Mahlen der calcinierten Multimetalloxidmasse wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatit-Kugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM3 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

## Beispiel 4

Vergesellschaftete Herstellung von Ausgangsmasse 1 und Ausgangsmasse 2

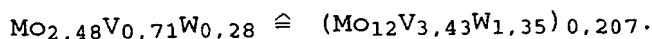
5

Die Herstellung der Ausgangsmasse (1 + 2) erfolgte wie in Beispiel 3.

Herstellung der Ausgangsmasse 3:

10

In 3210 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 435,6 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 83,6 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 73,1 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



Herstellung der Multimetalloxidmasse M4 und des Schalenkatalysators SM4:

20

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und dann 108,4 g Ammoniumacetat zugegeben. Von der Ausgangsmasse (1 + 2) wurden 127,2 g in die

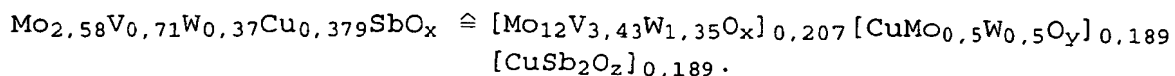
25 auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,379 (Ausgangsmasse (1+2)) zu 0,207 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend wurde das

30 wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Kneter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h

35 lang bei 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. 700 g eines so hergestellten und getrockneten Knetgutes wurden zerkleinert und in einem von einem Luft/Stickstoffgemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten Drehrohr (6,3 l Innenvolumen) calciniert. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knet-

40 masse zunächst in 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde dann während 4 h gehalten, anschließend innerhalb von 20 min auf 400°C erhöht und diese Temperatur während 1 h gehalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetalloxidmasse M4 wies folgende Bruttostöchiometrie auf:

45



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse M4  
5 enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyps,  
des Cu-Antimonats und des Wolframt-Strukturtyps. Nach dem Mahlen  
der calcinierten Multimetalloxidmasse M4 wurden mit dieser in  
einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln  
eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktiv-  
10 pulver je 400 g Steatit-Kugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Was-  
ser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346).  
Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM4 mit 110°C  
heißer Luft getrocknet.

#### 15 Beispiel 5

Herstellung der Ausgangsmasse 1:

Die Herstellung der Ausgangsmasse 1 wie in Beispiel 1.

20

Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Unter Rühren wurden 946,05 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Sb-Gehalt: von 83,0 Gew.-%) in  
4000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 822,4 g  
25 einer 30 gew.-%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugegeben. Die  
resultierende wäßrige Suspension wurde unter weiterem Rühren in-  
nerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h  
lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C  
heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von  
30 748,8 g  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Ni-Gehalt: 23,6 Gew.-%) in 4000 g Wasser  
zugegeben, wobei sich die Temperatur der resultierenden wäßrigen  
Gesamtmischung auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden  
anschließend 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung  
zugegeben. Danach wurde die Suspension 2 h lang bei 80°C nach-  
35 gerührt und dann auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Die  
resultierende wäßrige Suspension wurde daraufhin sprühgetrocknet  
(Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). 150 g des  
erhaltenen Sprühpulvers wurden in einem Drehrohrofen (1 l Innen-  
volumen) unter Durchleiten von Luft (20 Nl/h) stufenweise zu-  
40 nächst innerhalb von 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf  
200°C und dann innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und bei  
letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde inner-  
halb von 2 h auf 800°C aufgeheizt und diese Temperatur 2 h lang  
gehalten. Das resultierende Pulver hatte eine spezifische BET-  
45 Oberfläche von 0,9 m<sup>2</sup>/g und wies die Zusammensetzung  $\text{NiSb}_{2,15}\text{O}_x$  ( $x$   
 $\leq 0,6375$ ) auf. Das Pulver-Röntgendiagramm des erhaltenen Pulvers

zeigte im wesentlichen die Beugungsreflexe von  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  (Vergleichsspektrum 38-1083 der JCPDS-ICDD-Kartei).

Herstellung der Ausgangsmasse 3:

5

In 5190 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 704,1 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 118,77 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Der wäßrigen Lösung

10 (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



15 Herstellung der Multimetalloxidmasse M5 und des Schalenkatalysators SM5:

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und nacheinander 116,9 g

20 100 %ige Essigsäure und 132,3 g 25 %ige Ammoniaklösung zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 82,3 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,308 (Ausgangsmasse 1) zu 0,333 (Ausgangsmasse 3) betrug.

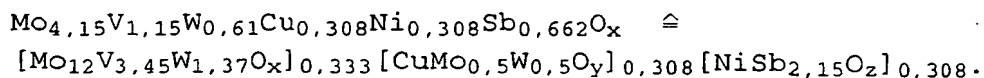
25 Anschließend wurden von der Ausgangsmasse 2 130,0 g in die wäßrige Suspension, die die Ausgangsmassen 1 und 3 enthielt, gegeben, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,308 (Ausgangsmasse 2) zu 0,333 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei

30 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend wurde das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner &

35 Pfeleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem von einem Luft/Stickstoffgemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten Drehrohr (6,3 l Innenvolumen) calciniert. In das Drehrohr wurden 700 g Calciniert-

40 gut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst in 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde während 4 h gehalten, anschließend innerhalb von 20 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h gehalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetalloxidmasse M5 wies

45 folgende Bruttostöchiometrie auf:



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetallloxidmasse M5 enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyps, des Ni-Antimonats und des Wolframit-Strukturtyps. Nach dem Mahlen der calcinierten Multimetallloxidmasse M5 wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatit-Kugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM5 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

#### 15 Vergleichsbeispiel 1

Nach der folgenden Eintopfherstellweise wurde eine Vergleichsmultimetallloxidmasse VM1 hergestellt, die dieselbe Bruttostöchiometrie wie die Multimetallloxidmasse M1 aufwies:

20

In 5460 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 730,7 g Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 160,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Die erhaltene klare, orange-farbene wäßrige Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und mit 116,5 g 100 gew.-%iger Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. In die erhaltene Lösung wurden 94,6 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% eingerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 120,8 g Kupferacetathydrat (32,0 gew.-% Cu) in einem Gemisch aus 800 g Wasser und 95,6 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben.

Die erhaltene wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver, wie in Beispiel 1 mit verdünnter Essigsäure verknetet, getrocknet und calciniert.

Anschließend wurde aus der Vergleichsmultimetallloxidmasse VM1 wie in Beispiel 1 ein Schalenkatalysator SVM1 hergestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Herstellung der Ausgangsmasse 1:

45

Die Herstellung der Ausgangsmasse 1 erfolgte wie in Beispiel 1.



Herstellung einer Ausgangsmasse (2+3):

Zur vereinigten Herstellung einer Ausgangsmasse (2+3) wurden bei 95°C in 5260 g Wasser nacheinander 703,6 g Ammoniumheptamolybdat-  
5 tetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 120,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Die wäßrige Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und nacheinander mit 116,9 g 100 gew.-%iger Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. In die  
10 erhaltene Lösung wurden 94,6 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4000 g Wasser suspendiert. In die erhaltene wäßrige Mischung wurde eine Lösung von 59,6 g Kupferacetathydrat (32,0 Gew.-% Cu) in einem Gemisch aus 400 g Wasser und 40,8 g 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung zugegeben.

15

Herstellung der Vergleichsmultimetalloxidmasse VM2 und des Vergleichsschalenkatalysators SVM2:

Aus der Ausgangsmasse 1 und der Ausgangsmasse (2+3) wurde wie  
20 folgt eine Vergleichsmultimetalloxidmasse VM2 hergestellt:

In die vorstehend erhaltene wäßrige Mischung wurden 82,3 g der im Beispiel 1 hergestellten Ausgangsmasse 1 eingerührt. Die erhaltene Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und an-  
25 schließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver wie im Beispiel 1 mit verdünnter Essigsäure verknetet, getrocknet und zu VM2 calciniert sowie dieses zu einem Schalenkatalysator SVM2 verarbeitet.

### 30 Vergleichsbeispiel 3

Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Die Herstellung der Ausgangsmasse 2 erfolgte wie in Beispiel 1.

35

Herstellung einer Ausgangsmasse (1+3):

Zur vereinigten Herstellung einer Ausgangsmasse (1+3) wurden in 5800 g Wasser bei 95°C nacheinander 730,7 g Ammoniumheptamolybdat-  
40 tetrahydrat (81,8 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und 160,4 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-%  $\text{WO}_3$ ) gelöst. Die wäßrige Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und dann nacheinander 116,9 g 100 gew.-%ige Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Anschlie-  
45 ßend wurde in die erhaltene wäßrige Mischung eine Lösung von 61,2 g Kupferacetathydrat (40,0 Gew.-%  $\text{CuO}$ ) in einem Gemisch aus 400 g

Wasser und 54,8 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben.

Herstellung der Vergleichsmultimetalloxidmasse VM3 und des Vergleichsschalenkatalysators SVM3:

Aus der Ausgangsmasse 2 und der Ausgangsmasse (1+3) wurde wie folgt eine Vergleichsmultimetalloxidmasse VM3 hergestellt:

- 10 In die vorgehend erhaltene wäßrige Mischung wurden 129,7 g der in Beispiel 1 hergestellten Ausgangsmasse 2 eingerührt. Die erhaltene Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver wie in Beispiel 1  
15 mit verdünnter Essigsäure verknetet, getrocknet und zu VM3 calciniert sowie aus diesem ein Schalenkatalysator SVM3 hergestellt.

b) Verwendung der Schalenkatalysatoren aus a) als Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

20

Die Schalenkatalysatoren wurden in einen Rohrreaktor gefüllt (V2A-Stahl, 25 mm Innendurchmesser, 2000 g Katalysatorschüttung, Salzbadtemperierung) und bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 250 bis 280°C unter Anwendung einer Verweilzeit von 2,0 sec mit  
25 einem gasförmigen Gemisch der Zusammensetzung

5 Vol.-% Acrolein,  
7 Vol.-% Sauerstoff,  
10 Vol.-% Wasserdampf und

30 78 Vol.-% Stickstoff

beschickt. Die Salzbadtemperatur wurde in allen Fällen so eingestellt, daß, nach beendeter Formierung, bei einfachem Durchgang ein einheitlicher Acroleinumatz U von 99 % resultierte. Das aus  
35 dem Reaktor strömende Produktgasgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse für die Selektivität S der Acrylsäurebildung in Anwendung der verschiedenen Katalysatoren zeigt die nachfolgende Tabelle.

40

45

Tabelle

	Katalysator	Salzbad-Temperatur [°C]	S %
5	SM1	270	96
	SM2	273	96
	SM3	281	93,8
	SM4	254	94,6
	SM5	267	95,0
10	SVM1	268	93,7
	SVM2	266	95,5
	SVM3	266	94,8

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

## 1. Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I

5



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 A =  $MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$ ,  
 B =  $X^7_1Cu_hH_iO_y$ ,  
 C =  $X^8_1Sb_jH_kO_z$ ,  
 $X^1$  = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,  
 $X^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,  
 15  $X^3$  = Sb und/oder Bi,  
 $X^4$  = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,  
 $X^5$  = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,  
 $X^6$  = Si, Al, Ti und/oder Zr,  
 $X^7$  = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,  
 20  $X^8$  = Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba,  
 a = 1 bis 8,  
 b = 0,2 bis 5,  
 c = 0 bis 23,  
 d = 0 bis 50,  
 25 e = 0 bis 2,  
 f = 0 bis 5,  
 g = 0 bis 50,  
 h = 0,3 bis 2,5,  
 i = 0 bis 2,  
 30 j = 0,05 bis 50,  
 k = 0 bis 50,

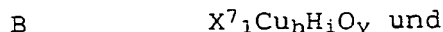
35 x, y, z = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt werden und

p, q, r = von Null verschiedene Zahlen, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis  $p/(q+r) = 20:1$  bis  $1:20$ , und das Verhältnis  $q/r = 20:1$  bis  $1:20$  beträgt,

40 die den Anteil  $[A]_p$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche A der chemischen Zusammensetzung



den Anteil  $[B]_q$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche B der chemischen Zusammensetzung



5

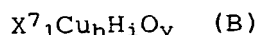
den Anteil  $[C]_r$  in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche C der chemischen Zusammensetzung



10

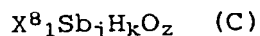
enthalten, wobei die Bereiche A, B, C relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiligem A, feinteiligem B und feinteiligem C verteilt sind.

- 15 2. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Multimetall-oxidmasse B



20

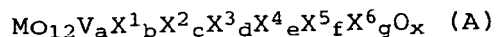
als Ausgangsmasse 1 und eine Multimetalloxidmasse C



25

als Ausgangsmasse 2 entweder getrennt oder miteinander vergesellschaftet in feinteiliger Form vorbildet und anschließend die Ausgangsmassen 1 und 2 mit geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse A

30



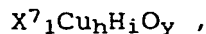
im gewünschten Mengenverhältnis in innigen Kontakt bringt und ein daraus resultierendes Trockengemisch bei einer Temperatur von 250 bis 500°C calciniert.

35

3. Verfahren zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 verwendet wird.

40

4. Verfahren zur Herstellung eines Oxometallats B der allgemeinen Formel



45

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

x<sup>7</sup> = Mo und/oder W,

h = 0,3 bis 2,5,

i = 0 bis 2 und

5 y = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit  
der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der  
allgemeinen Formel bestimmt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von  
Ammoniumheptamolybdat und Ammoniumparawolframat mit einer  
10 wäßrigen ammoniakalischen Lösung von Kupfercarbonat versetzt,  
die dabei resultierende wäßrige Mischung trocknet und bei  
einer Temperatur von 200 bis 1000°C calciniert.

5. Oxometallat B erhältlich nach einem Verfahren gemäß An-  
15 spruch 4.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/02085

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J23/887 C07C51/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 758 562 A (NIPPON KAYAKU KK) 19 February 1997 (1997-02-19) examples 1-10, 17-22 & WO 96 27437 A (NIPPON KAYAKU KK ; SUGI HIDEKI (JP); SAKAI FUMIO (JP); WADA KOICHI) 12 September 1996 (1996-09-12) cited in the application ---	1, 3
X	EP 0 811 597 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 10 December 1997 (1997-12-10) examples 13, 23, 28, 33 ---	1, 3
A	EP 0 668 104 A (BASF AG) 23 August 1995 (1995-08-23) cited in the application claims 1-19, 35, 51, 66-69 page 13, line 54 - page 14, line 28 --- -/-	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 1999

Date of mailing of the international search report

06.03.99

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02085

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 235 760 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 9 September 1987 (1987-09-09) cited in the application the whole document ---	1-3
A	DE 43 02 991 A (BASF AG) 4 August 1994 (1994-08-04) claims 1-3 ---	1,3
A	DE 26 35 031 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 July 1977 (1977-07-28) examples 1,2 -----	1,3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02085

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐  
☐

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No..

PCT/EP 99/02085

Continued from field I.2

The relevant patent claim nos. 1-3 relate to an excessively large number of possible compounds of which only a small proportion are supported by the description under the terms of PCT Article 6 and/or can be considered as disclosed in the patent application under the terms of PCT Article 5. In the present case, the patent claims lack the necessary support and the patent application lacks the necessary disclosure to the extent that a meaningful search covering the entire area for which protection is sought seems impossible. The search was therefore directed at those parts of the patent claims which appear to be supported and disclosed under the aforementioned, that is those parts concerning the compounds as they are cited in the examples of embodiments including closely related homogeneous compounds.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an internal preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as the authority responsible for the international preliminary examination, the EPO will not therefore as a general rule carry out a preliminary examination for objects for which no search is available. This also applies if the patent claims have been amended after receipt of the international search report (PCT Art.19) or if the applicant presents new patent claims in the course of the procedure according to PCT Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0758562 A	19-02-1997	JP 8299797 A	19-11-1996
		BR 9605919 A	18-11-1997
		CN 1148352 A	23-04-1996
		WO 9627437 A	12-09-1996
		ZA 9601703 A	20-08-1996
EP 0811597 A	10-12-1997	CN 1130172 A	04-09-1996
		CZ 9502956 A	13-05-1998
		DE 69505336 D	19-11-1998
		DE 69505336 T	04-03-1999
		EP 0711745 A	15-05-1996
		ES 2122423 T	16-12-1998
		JP 8206503 A	13-08-1996
		US 5739392 A	14-04-1998
		JP 8206504 A	13-08-1996
		JP 8206505 A	13-08-1996
EP 0668104 A	23-08-1995	DE 4405514 A	24-08-1995
		DE 4440891 A	23-05-1996
		CA 2142770 A	23-08-1995
		CN 1109800 A	11-10-1995
		CZ 9500412 A	14-08-1996
		DE 59505944 D	24-06-1999
		JP 7267647 A	17-10-1995
		US 5686373 A	11-11-1997
EP 0235760 A	09-09-1987	JP 1913978 C	23-03-1995
		JP 6038918 B	25-05-1994
		JP 62201646 A	05-09-1987
		JP 1888676 C	07-12-1994
		JP 6009658 B	09-02-1994
		JP 62213846 A	19-09-1987
		CN 1010179 B	31-10-1990
		CZ 8701285 A	15-12-1994
		US 4769357 A	06-09-1988
		SU 1598857 A	07-10-1990
DE 4302991 A	04-08-1994	CA 2114681 A	04-08-1994
		CN 1093950 A	26-10-1994
		CZ 9400213 A	17-08-1994
		DE 59400838 D	21-11-1996
		EP 0609750 A	10-08-1994
		ES 2092840 T	01-12-1996
		JP 6279030 A	04-10-1994
		US 5446004 A	29-08-1995
		US 5493052 A	20-02-1996
DE 2635031 A	28-07-1977	JP 1058262 C	31-07-1981
		JP 52023589 A	22-02-1977
		JP 56000097 B	06-01-1981
		CS 200497 B	15-09-1980
		GB 1553393 A	26-09-1979
		US 4075127 A	21-02-1978

This Page Blank (usp1a)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01J23/887 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 758 562 A (NIPPON KAYAKU KK) 19. Februar 1997 (1997-02-19) Beispiele 1-10, 17-22 & WO 96 27437 A (NIPPON KAYAKU KK ; SUGI HIDEKI (JP); SAKAI FUMIO (JP); WADA KOICHI) 12. September 1996 (1996-09-12) in der Anmeldung erwähnt	1,3
X	EP 0 811 597 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) Beispiele 13, 23, 28, 33	1,3
A	EP 0 668 104 A (BASF AG) 23. August 1995 (1995-08-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-19, 35, 51, 66-69 Seite 13, Zeile 54 - Seite 14, Zeile 28	1-5
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06.08.99

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 235 760 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 9. September 1987 (1987-09-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-3
A	DE 43 02 991 A (BASF AG) 4. August 1994 (1994-08-04) Ansprüche 1-3 ---	1,3
A	DE 26 35 031 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28. Juli 1977 (1977-07-28) Beispiele 1,2 -----	1,3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/02085

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. -  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,  
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210**
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld 1.2

Die geltenden Patentansprüche 1-3 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen, wie sie in den Ausführungsbeispielen angegeben sind, einschliesslich nahverwandter homogener Verbindungen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02085

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0758562 A	19-02-1997	JP 8299797 A	19-11-1996
		BR 9605919 A	18-11-1997
		CN 1148352 A	23-04-1996
		WO 9627437 A	12-09-1996
		ZA 9601703 A	20-08-1996
EP 0811597 A	10-12-1997	CN 1130172 A	04-09-1996
		CZ 9502956 A	13-05-1998
		DE 69505336 D	19-11-1998
		DE 69505336 T	04-03-1999
		EP 0711745 A	15-05-1996
		ES 2122423 T	16-12-1998
		JP 8206503 A	13-08-1996
		US 5739392 A	14-04-1998
		JP 8206504 A	13-08-1996
		JP 8206505 A	13-08-1996
EP 0668104 A	23-08-1995	DE 4405514 A	24-08-1995
		DE 4440891 A	23-05-1996
		CA 2142770 A	23-08-1995
		CN 1109800 A	11-10-1995
		CZ 9500412 A	14-08-1996
		DE 59505944 D	24-06-1999
		JP 7267647 A	17-10-1995
		US 5686373 A	11-11-1997
EP 0235760 A	09-09-1987	JP 1913978 C	23-03-1995
		JP 6038918 B	25-05-1994
		JP 62201646 A	05-09-1987
		JP 1888676 C	07-12-1994
		JP 6009658 B	09-02-1994
		JP 62213846 A	19-09-1987
		CN 1010179 B	31-10-1990
		CZ 8701285 A	15-12-1994
		US 4769357 A	06-09-1988
		SU 1598857 A	07-10-1990
DE 4302991 A	04-08-1994	CA 2114681 A	04-08-1994
		CN 1093950 A	26-10-1994
		CZ 9400213 A	17-08-1994
		DE 59400838 D	21-11-1996
		EP 0609750 A	10-08-1994
		ES 2092840 T	01-12-1996
		JP 6279030 A	04-10-1994
		US 5446004 A	29-08-1995
		US 5493052 A	20-02-1996
DE 2635031 A	28-07-1977	JP 1058262 C	31-07-1981
		JP 52023589 A	22-02-1977
		JP 56000097 B	06-01-1981
		CS 200497 B	15-09-1980
		GB 1553393 A	26-09-1979
		US 4075127 A	21-02-1978

*This Page Blank (uspto)*